

Process for preparing a multilayer electrode or membrane - electrode assembly, and gas diffusion electrode

Patent number: EP1239528

Publication date: 2002-09-11

Inventor: KAZ TILL DIPLO-ING (DE); WAGNER NORBERT DR (DE)

Applicant: DEUTSCH ZENTR LUFT & RAUMFAHRT (DE)

Classification:

- **international:** H01M4/04; H01M4/88; C25B11/04

- **european:** C25B11/03B; C25B11/04D4; H01M4/04; H01M4/88; H01M8/10B2

Application number: EP20020004162 20020226

Priority number(s): DE20011012232 20010307

Also published as:

US2002150812 (A1)

EP1239528 (A3)

DE10112232 (A1)

EP1239528 (B1)

Cited documents:

US6019144

GB1049428

WO9964641

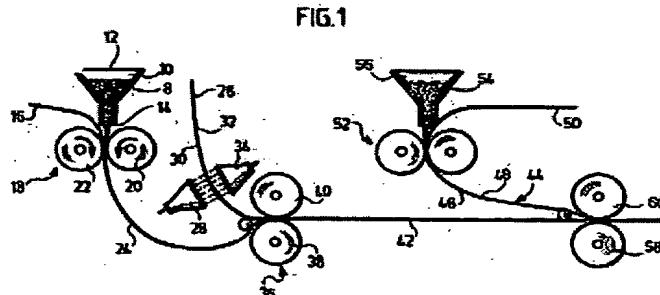
US5935643

EP1055748

more >>

Abstract of EP1239528

Production of a multiple layered electrode or electrode composite unit comprises rolling a first layer onto a support; and forming at least one further functional layer by spraying a powder. An Independent claim is also included for an electrode having a catalytically active reaction layer and a blocking layer applied by spraying a powder.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

EP 1 239 528 A2



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.09.2002 Patentblatt 2002/37

(51) Int Cl.7: **H01M 4/04, H01M 4/88,**
C25B 11/04

(21) Anmeldenummer: 02004162-0

(22) Anmeldetaq: 26.02.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:

- Kaz, Till, Dipl.-Ing.
70186 Stuttgart (DE)
- Wagner, Norbert, Dr.
71065 Sindelfingen (DE)

(30) Priorität: 07.03.2001 DE 10112232

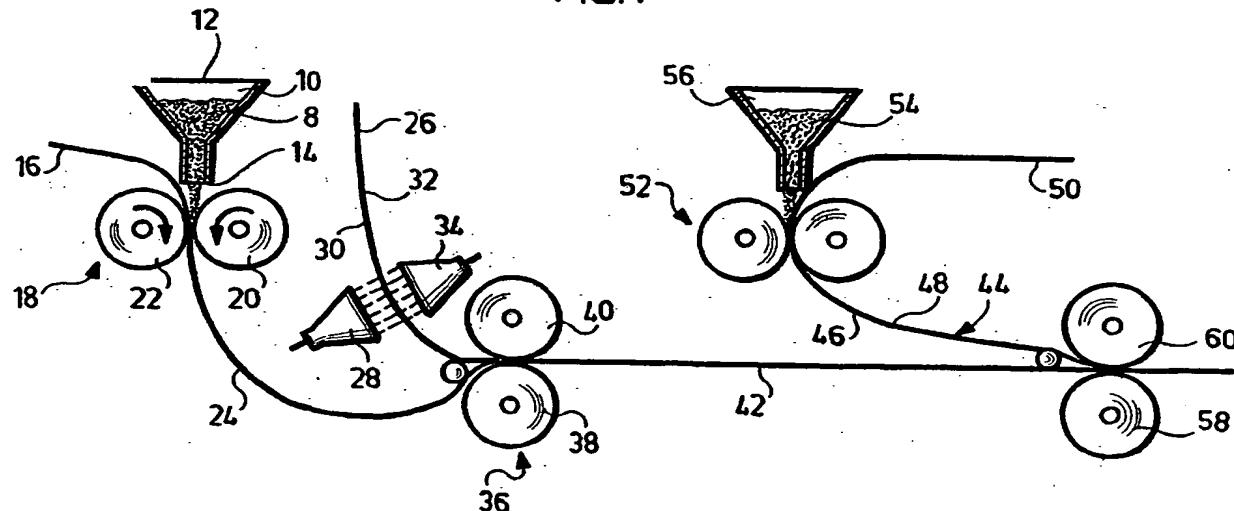
(74) Vertrieb: **Regelmann, Thomas, Dr.**
Hoeger, Stellrecht & Partner,
Uhlandstrasse 14 c
70182 Stuttgart (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Elektrode oder Membran-Elektrodenverbundseinheit, und Gasdiffusions-elektrode

(57) Um ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Elektrode oder Elektrodenverbundeneinheit bereitzustellen, mit dem sich eine auf die jeweilige Anwendung optimierte Elektrode oder Elektrodenverbund

einheit auf einfache und insbesondere kostengünstige Weise herstellen läßt, wird vorgeschlagen, daß eine erste Schicht auf einen Träger aufgewalzt wird und mindestens eine weitere Funktionsschicht durch Aufsprühung eines Pulvers hergestellt wird.

FIG. 1



EP 1 239 528 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Elektrode oder Elektrodenverbundeinheit.

[0002] Ferner betrifft die Erfindung eine Elektrode, welche eine katalytisch aktive Reaktionsschicht aufweist.

[0003] Mehrschichtige Elektroden bzw. Elektrodenverbundeinheiten werden beispielsweise in Brennstoffzellen oder bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt. Ein weiteres Anwendungsbeispiel ist der Einsatz als Sauerstoffverzehrelektrode bei der HCl-Elektrolyse.

[0004] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem sich eine auf die jeweilige Anwendung optimierte Elektrode oder Elektrodenverbundeinheit auf einfache und insbesondere kostengünstige Weise herstellen lässt.

[0005] Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine erste Schicht auf einen Träger aufgewalzt wird und mindestens eine weitere Funktionsschicht durch Aufsprühung eines Pulvers hergestellt wird.

[0006] Dadurch, daß erfindungsgemäß Walzverfahren und Sprühverfahren kombiniert werden, kann auf die Verwendung von Halbzeug bei der Herstellung einer mehrschichtigen Elektrode oder Elektrodenverbundeinheit verzichtet werden. Die einem Halbzeug entsprechende Struktur wird erfindungsgemäß selbst hergestellt.

[0007] Durch die Kombination von Walzen und Aufsprühen lassen sich die Vorteile dieser Verfahren jeweils ausnutzen und es lassen sich dann die einzelnen aufgewalzten bzw. aufgesprühten Schichten getrennt voneinander kombinieren.

[0008] Es ist beispielsweise aus dem Stand der Technik bekannt, eine Trägerstruktur mittels eines Kohlegewebes oder eines Kohlevlieses zu bilden. Derartige Materialien sind aber relativ teuer. Erfindungsgemäß läßt sich beispielsweise eine Trägerstruktur durch Aufwalzen von Kohlenstoffpartikeln auf einen Träger ausbilden, was erheblich kostengünstiger ist als die Verwendung eines Kohlegewebes oder Kohlevlieses. Bei dem Träger kann es sich insbesondere um ein Trägerband oder ein Trägernetz handeln.

[0009] Durch Aufsprühen einer Funktionsschicht wie beispielsweise einer Sperrsicht und/oder einer Reaktionsschicht lassen sich die Eigenschaften der mehrschichtigen Elektrode oder Elektrodenverbundeinheit gezielt einstellen, wobei eine Eigenschaftsoptimierung hinsichtlich der unterschiedlichen Schichten durchführbar ist, da unterschiedliche Herstellungsverfahren für getrennte Schichten vorgesehen sind.

[0010] Günstig ist es, wenn das Pulver zur Bildung der weiteren Funktionsschicht trocken aufgesprührt wird. Solche trockenen Sprühverfahren lassen sich auf einfache Weise mit Hilfe von einer oder mehreren Sprühdüsen durchführen.

[0011] Um zusätzlich zur mechanischen Fixierung eine thermische Fixierung einer Schicht zu bewirken, ist es günstig, wenn eine Aufwalzung einer Schicht mittels einer oder mehrerer beheizter Walzen erfolgt. Dadurch kann auch eine Sprühschicht, auf welche eine weitere Schicht aufgewalzt wird, thermisch fixiert werden.

[0012] Auf kostengünstige Weise läßt sich eine Trägerstruktur bilden bzw. ein Träger verwenden, der aus Edelstahl, vergoldetem Edelstahl, aus versilbertem Nickel, insbesondere wenn die hergestellte Elektrode mit alkalischen Medien verwendet wird, oder aus Titan hergestellt ist. Da es sich um metallische Materialien handelt, sind diese zum einen einfach verarbeitbar, beispielsweise von einem Band abrollbar, und andererseits elektrisch leitfähig. Der Träger kann auch aus einem nicht leitfähigen Material hergestellt sein, welches mit einem leitfähigen Werkstoff wie Kohlenstoff beschichtet wird oder wurde.

[0013] Bei einer Variante einer Ausführungsform ist eine aufgesprühte Funktionsschicht eine Reaktionsschicht. Beispielsweise wird eine Trägerstruktur durch Aufwalzen eines Kohlenstoffpulvers auf ein Trägernetz gebildet und auf diese Trägerstruktur dann anschließend eine Reaktionsschicht aufgesprührt. Die Herstellung der Trägerstruktur läßt sich dann auf kostengünstige Weise durchführen, wobei die Reaktionsschicht dünn aufsprühbar ist. Da die Reaktionsschicht ein in der Regel teures Katalysatormaterial voraussetzt, läßt sich mittels des dünnen Aufsprühens ebenfalls die Herstellung kostengünstig durchführen. Bei dem Pulvermaterial zur Bildung der Reaktionsschicht durch Aufsprühen handelt es sich insbesondere um ein kohlegeträgertes Katalysatormaterial wie Platin oder andere Edelmetalle.

Der Kohleträger stellt ein elektrisch leitendes Material dar, welches kostengünstig und auf einfache Weise verarbeitbar ist.

[0014] Bei einer weiteren alternativen oder zusätzlichen Variante einer Ausführungsform ist eine aufgesprühte Funktionsschicht eine Sperrsicht. Bei dem Einsatz von Elektroden oder Elektrodenverbundeinheiten in Elektrolysezellen mit flüssigen Elektrolyten kann das Problem des Elektrolytdurchbruchs entstehen, wenn in den Elektrolysezellen ein hoher hydrostatischer Druck herrscht. Durch die Sperrsicht läßt sich ein solcher Elektrolytdurchbruch verhindern, wobei durch die Aufsprühung die Sperrsicht sich dünn ausbilden läßt.

[0015] Zur Gewährleistung der Sperrwirkung ist es vorteilhaft, wenn zur Bildung einer Sperrsicht ein Gemisch aus Kohle und einem hydrophobierenden Material verwendet wird, wobei eben das hydrophobierende Material die Sperrwirkung bezüglich des Elektrolytdurchbruchs erhöht. Andererseits werden durch das Aufsprühen einer dünnen Schicht die elektrochemischen Eigenschaften einer entsprechenden Elektrode im wesentlichen nicht verändert.

[0016] Ein vorteilhaftes hydrophobierendes Material ist PTFE (Polytetrafluorethylen).

[0017] Sehr gute Ergebnisse haben sich erhalten las-

sen, wenn die Sperrsicht aus einem Kohlenstoff/PTFE-Gemisch eine Flächendichte im Bereich zwischen 0,3 mg/cm² und 1 mg/cm² aufweist und insbesondere in der Größenordnung von 0,6 mg/cm² liegt. Bei entsprechend hergestellten Gasdiffusionselektroden hat sich die Elektrodenleistung um 100 % gegenüber sperrschichtfreien Elektroden oder mit einer Sperrsichtfolie versehenen Elektroden verbessert.

[0018] Bei einer Variante einer Ausführungsform wird eine Trägerstruktur zum Tragen insbesondere einer Reaktionsschicht durch Aufwalzen von Kohlepulver auf den Träger hergestellt. Dadurch läßt sich auf kostengünstige Weise eine Trägerstruktur ausbilden, insbesondere wenn als Träger ein Trägernetz aus Edelstahl, versilbertem Nickel oder Titan eingesetzt wird.

[0019] Um ein sicheres Haften des Kohlepulvers an dem Träger zu gewährleisten und die Haftung der Kohleteilchen in der Schicht zu sichern, ist es vorteilhaft, wenn das Kohlepulver mit einem Bindemittel vermischt aufgewalzt wird. Als Bindemittel kann ein hydrophobierendes Material wie PTFE verwendet werden, so daß gleichzeitig die Trägerstruktur auch eine Sperrwirkung bezüglich eines Elektrolytdurchbruchs aufweist.

[0020] Weiterhin kann dem aufzuwalzenden Material ein Porenbildner wie Ammoniumhydrogenkarbonat oder Zitronensäure zugemischt werden, um so entsprechend definiert die Struktur der Trägerstruktur einzustellen.

[0021] Insbesondere ist es vorgesehen, daß die Zusammensetzung des aufzuwalzenden Materials und/oder die Partikelgröße darin und/oder ein Anpreßdruck beim Aufwalzen eingestellt wird, um eine definiert aufgebaute Schicht optimiert für die spezielle Anwendung zu erhalten.

[0022] Zur Bildung einer Elektrodenverbundeinheit beispielsweise zur Verwendung in Membranbrennstoffzellen kann dann die Trägerstruktur mit einer Membran verbunden werden. Günstigerweise wird dabei dann auf die Trägerstruktur und/oder auf die Membran vor deren Verbindung eine Reaktionsschicht aufgesprührt, bei der es sich insbesondere um eine Reaktionsschicht mit einem katalytisch aktiven Material wie Platin handelt. Durch die Aufsprühung läßt sich diese Reaktionsschicht dünn ausbilden, um insbesondere Materialkosten zu sparen. Es lassen sich dann auch die Trägerstruktur mit einer eventuell aufgespritzten Reaktionsschicht und die Membran mit einer eventuell aufgesprühten Reaktionsschicht auf einfache Weise zusammenbringen und verbinden, wobei dann die Reaktionsschicht zwischen der Trägerstruktur und der Membran liegt.

[0023] Bei einer Variante eines Ausführungsbeispiels ist es vorgesehen, daß vor der Verbindung zwischen Trägerstruktur und Membran auf eine Verbindungsseite der Membran und eine gegenüberliegende Seite der Membran eine Reaktionsschicht und insbesondere eine Reaktionsschicht aufgesprührt wird. Auf diese Weise läßt sich schnell und kostengünstig eine Elektrodenverbundeinheit als Elektroden-Membran-Einheit herstellen.

[0024] Es kann vorgesehen sein, daß die jeweilige Aufsprühung gleichzeitig erfolgt, so daß die Herstellung vereinfacht ist.

[0025] Insbesondere handelt es sich bei der Funktionsschicht um eine Reaktionsschicht mit einem katalytisch aktiven Material.

[0026] Auf einfache Weise läßt sich die Verbindung zwischen Trägerstruktur und Membran, wobei mindestens eine von diesen mit einer Reaktionsschicht versehen ist, durch Aufwalzung herstellen. Sind die entsprechenden Walzen beheizt, dann läßt sich neben einer thermischen Fixierung der Verbindung zwischen Trägerstruktur und Membran auch eine thermische Fixierung der Reaktionsschicht an der Trägerstruktur und/oder der Membran erreichen.

[0027] Zur Bildung einer Elektroden-Membran-Einheit insbesondere für eine Brennstoffzelle ist es vorteilhaft, wenn mit der Trägerstruktur-Membran-Verbindung eine weitere Trägerstruktur verbunden wird. Es läßt sich damit auf beiden Seiten der Membran eine katalytisch aktive Reaktionsschicht anordnen, welche entweder auf die Membran oder auf die jeweilige Trägerstruktur aufgesprührt wird. Vorteilhafterweise wird die weitere Trägerstruktur zur Bildung der Elektroden-Membran-Einheit aufgewalzt.

[0028] Günstig ist es, wenn die weitere Trägerstruktur im wesentlichen gleich aufgebaut ist wie die Trägerstruktur, welche zuerst mit der Membran verbunden wird. Die weitere Trägerstruktur weist ja im wesentlichen die gleiche Funktion auf wie die Trägerstruktur, welche zuerst mit der Membran verbunden wird, so daß sich auf einfache Weise die Elektroden-Membran-Einheit herstellen läßt. Günstig ist es dazu auch, wenn die weitere Trägerstruktur im wesentlichen auf die gleiche Weise hergestellt wird wie die Trägerstruktur, welche zuerst mit der Membran verbunden wird.

[0029] Vorteilhafterweise wird eine solchermaßen gebildete Elektroden-Membran-Einheit für eine Brennstoffzelle eingesetzt.

[0030] Bei einer Variante einer Ausführungsform ist es vorgesehen, daß die erste Schicht eine aufgewalzte Reaktionsschicht ist. Auf diese aufgewalzte Reaktionsschicht wird dann anschließend eine Sperrsicht aufgesprührt, um die Gefahr eines Elektrolytdurchbruchs zu vermeiden.

[0031] Es kann weiterhin vorgesehen sein, daß, sofern der Träger nicht leitend ist, auf diesen eine Kontaktsschicht aufgesprührt wird, wobei insbesondere für die Kontaktsschicht im wesentlichen das gleiche Material wie für die Sperrsicht verwendet wird.

[0032] Eine derartige Elektrode, bei der es sich insbesondere um eine Gasdiffusionselektrode handelt, läßt sich auf einfache Weise herstellen, wenn die Sperrsicht und die Kontaktsschicht gleichzeitig aufgesprührt werden.

[0033] Es kann auch noch vorgesehen sein, daß eine Membran auf einer äußeren Reaktionsschicht wie einer Reaktionsschicht angeordnet wird.

[0034] Eine wie oben beschrieben hergestellte Elektrodenverbundeinheit läßt sich auf vorteilhafte Weise im Zusammenhang mit einer Brennstoffzelle verwenden.

[0035] Eine Elektrode, auf welche eine Sperrsicht aufgesprührt wird, läßt sich auf vorteilhafte Weise als Gasdiffusions- oder Sauerstoffverzehrelektrode verwenden.

[0036] Ferner liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Elektrode zu schaffen, welche eine hohe Elektrodenleistung aufweist.

[0037] Diese Aufgabe wird bei einer Elektrode, welche eine katalytisch aktive Reaktionsschicht aufweist, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß auf die Reaktionsschicht ein mittels eines aufgesprühten Pulvers hergestellte Sperrsicht angeordnet ist.

[0038] Durch das Aufsprühen einer Sperrsicht beispielsweise auf eine gewalzte Gasdiffusionselektrode läßt sich das Problem des Elektrolytdurchbruchs verhindern. Es muß aufgrund der Aufsprühung eines entsprechenden trockenen Pulvers auch kein Gewebe wie beispielsweise ein PTFE-Gewebe auf der Reaktionsschicht angeordnet werden, welches entsprechend kostspielig ist und die Herstellung erschwert. Zudem entstehen bei der Anordnung eines Gewebes auf der Gasdiffusionselektrode Haftungsprobleme, insbesondere beim Einsatz.

[0039] Durch solche erfindungsgemäße Elektroden haben sich um 100 % erhöhte Elektrodenleistungen ergeben.

[0040] Besonders vorteilhaft ist es dabei, wenn die Sperrsicht durch eine Mischung von Kohlenstoff und einem hydrophobierenden Material gebildet ist. Bei dem hydrophobierenden Material handelt es sich beispielsweise um PTFE.

[0041] Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn insbesondere bei diesem genannten Material die Sperrsicht eine Flächendichte im Bereich zwischen 0,4 mg/cm² und 0,8 mg/cm² aufweist und diese Flächendichte insbesondere bei 0,6 mg/cm² liegt.

[0042] Weitere Vorteile und Ausgestaltungen einer solchen erfindungsgemäßen Elektrode wurden bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erläutert.

[0043] Die nachfolgende Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele dient im Zusammenhang mit der Zeichnung der näheren Erläuterung der Erfindung. Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Darstellung eines ersten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung einer Elektrodenverbundeinheit, wobei die Herstellung einer Elektroden-Membran-Einheit gezeigt ist;

Figur 2 eine schematische Darstellung eines zweiten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung einer

Elektrode, bei dem eine Gasdiffusionselektrode mit einer Sperrsicht versehen wird, und

5 Figur 3 eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektrode mit Sperrsicht.

[0044] Bei einem ersten Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in einem ersten 10 Schritt beispielsweise in einer Messermühle eine Mischung aus Kohlenstoff und einem Bindemittel wie PTFE (Polytetrafluorethylen) hergestellt. Gegebenenfalls kann noch ein Porenbildner wie beispielsweise Ammoniumhydrogencarbonat oder Zitronensäure hinzugegeben werden. In der Messermühle wird dabei die Partikelgröße insbesondere der Kohle gezielt eingestellt, so daß eine bestimmte mittlere Partikelgröße in der Mischung überwiegt.

15 **[0045]** Diese Mischung 8 wird einer Auftragseinrichtung 10 zugeführt, welche trichterförmig ausgebildet ist mit einer Zuführöffnung 12 und einer Auftragsöffnung 14. Über letztere läßt sich die Mischung 8 auf einen Träger 16 aufbringen.

20 **[0046]** Der Träger 16 ist bandförmig und insbesondere als Trägernetz ausgebildet. Beispielsweise handelt es sich bei dem Träger 16 um ein Edelstahlnetz, ein versilbertes Nickelnetz oder ein Titan Netz.

25 **[0047]** Das Aufbringen der Mischung 8 auf den Träger 30 16 erfolgt in einem Kalandier 18, welcher gegenläufige Walzen 20, 22 mit im wesentlichen parallelen Drehachsen aufweist. Deren Drehrichtungen sind dabei in dem Bereich, in dem die Mischung 8 aus der Auftragsöffnung 14 auf den Träger 16 trifft, im wesentlichen parallel zu 35 der Fließrichtung der Mischung 8; die Mischung 8 wird auf den Träger 16 über die bezogen auf die Walzendrehung tangentielle Zuführung aufgewalzt.

40 **[0048]** Der Anpreßdruck der Walzen 20, 22 ist bei der Aufwalzung einstellbar, insbesondere dadurch, daß der Abstand der Drehachsen der beiden Walzen 20 und 22 einstellbar ist und/oder die Drehgeschwindigkeit der Walzen 20, 22 einstellbar ist.

45 **[0049]** Es kann auch vorgesehen sein, daß die Walzen 20, 22 beheizbar sind, um eine thermische Fixierung der Mischung 8 auf dem Träger 16 zu bewirken.

50 **[0050]** Über die Zusammensetzung der Mischung 8 und insbesondere über die Einstellung des Bindemittelgehalts in der Mischung und des Porenbildnergehalts, über die Einstellung der mittleren Partikelgröße in der Mischung 8 und über die Einstellung des Anpreßdruckes läßt sich gezielt eine Trägerstruktur 24 ausbilden, welche durch die auf den Träger 16 aufgewalzte Mischung 8 und eben den Träger 16 gebildet ist. Diese Trägerstruktur 24 kann dabei auch elektrolytabweisend wirken, wenn entsprechend ein hydrophobierendes Bindemittel wie PTFE eingesetzt wird und der Gehalt dieses hydrophobierenden Bindemittels in der Mischung entsprechend groß ist.

[0051] Die Trägerstruktur 24 läßt sich herstellen ohne Verwendung eines Kohlegewebes oder Kohlevlieses, so daß das Verfahren kostengünstig durchführbar ist.

[0052] In einem weiteren Schritt wird die Trägerstruktur 24 mit einer protonenleitenden Membran 26 verbunden.

[0053] Zwischen der protonenleitenden Membran 26 und der Trägerstruktur 24 wird dabei eine Reaktionsschicht angeordnet, welche katalytisch aktiv ist. Diese Reaktionsschicht wird vor der Verbindung aufgesprührt.

[0054] In Fig. 1 ist eine Variante einer Ausführungsform gezeigt, bei welcher mittels einer Sprühdüse 28 die Reaktionsschicht auf die Verbindungsseite 30 der Membran 26 zu der Trägerstruktur 24 hinweist. Es kann aber auch vorgesehen sein, daß die Reaktionsschicht auf die Trägerstruktur 24 aufgesprührt wird.

[0055] Mittels der Sprühdüse 28 wird ein trockenes Pulver auf die Membran 26 aufgesprührt, um eine dünne Reaktionsschicht zu bilden. Bei dem Pulver kann es sich beispielsweise um kohlegeträgertes Platin mit Platin als katalytisch aktivem Material handeln.

[0056] Es kann weiterhin vorgesehen sein, daß insbesondere gleichzeitig mit dem Aufbringen der Reaktionsschicht auf die Verbindungsseite 30 der Membran 26 eine weitere Reaktionsschicht auf die der Verbindungsseite 30 gegenüberliegende Seite 32 der Membran 26 aufgebracht wird. Dazu ist beispielsweise eine Düse 34 vorgesehen. In Fig. 1 ist eine Variante gezeigt, bei der die Pulverstrahlen der beiden Sprühdüsen 28 und 34 entgegengerichtet sind und die Membran 26 durch diese Pulverstrahlen hindurchgeführt wird, um eben Reaktionsschichten gleichzeitig auf den beiden Seiten 30 und 32 der Membran 26 zu bilden.

[0057] Die Verbindung zwischen der Trägerstruktur 24 und der mit den Reaktionsschichten versehenen Membran 26 erfolgt in einem Kalandern 36 mit gegenläufigen Walzen 38, 40. Die Walzen 38 und 40 sind insbesondere beheizt, um für eine thermische Fixierung der Reaktionsschichten an der Membran und auch für eine thermische Fixierung der Reaktionsschicht auf der Verbindungsseite 30 an der Trägerstruktur 24 zu sorgen.

[0058] Aus dem Kalandern 36 tritt dann eine Trägerstruktur-Membran-Verbindung 42 heraus. Diese wird mit einer weiteren Trägerstruktur 44 versehen, welche grundsätzlich gleich aufgebaut ist wie die Trägerstruktur 24, wobei die Seite 46 der Trägerstruktur 44 mit aufgewalztem Material der Trägerstruktur-Membran-Verbindung 42 zu auf dieser angeordnet wird, so daß eine Trägerseite 48 der Trägerstruktur 44 von der Trägerstruktur-Membran-Verbindung 42 abgewandt ist.

[0059] Zur Herstellung der Trägerstruktur 44 wird, wie anhand der Herstellung der Trägerstruktur 24 beschrieben, ein Träger 50 durch einen Kalandern 52 geführt, wobei eine Mischung 54, welche insbesondere gleich zusammengesetzt ist wie die Mischung 8, über eine Auftragseinrichtung 56 dem Kalandern 52 zugeführt wird.

[0060] Es ist insbesondere vorgesehen, daß bei dem Auftrag der Mischung 54 im wesentlichen die gleichen

Bedingungen herrschen wie beim Auftrag der Mischung 8 auf den Träger 16, um eben eine gleiche Ausbildung der Trägerstrukturen 24 und 44 zu erhalten.

[0061] Die Trägerstruktur 24 wird dann mittels gegenläufiger Walzen 58, 60 auf die Trägerstruktur-Membran-Verbindung aufgewalzt. Dadurch erhält man eine Elektroden-Membran-Einheit, die beispielsweise in einer Brennstoffzelle einsetzbar ist (PEFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cells).

[0062] Bei einem zweiten Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens wird, wie in Fig. 2 schematisch dargestellt, durch Aufwalzung einer Reaktionsschicht 64 auf einen Träger 66 eine Gasdiffusionselektrode (GDE) 68 hergestellt.

[0063] Zur Herstellung der Reaktionsschicht 64 dient ein katalytisches Pulver 70 aus einer Mischung eines elektrischen Materials, z.B. Kohlenstoff, eines Katalysatormaterials, z.B. Platin, und weiterer Additive. Diese Bestandteile werden in einer Messermühle zu dem Pulver 70 miteinander vermischt (in Fig. 2 nicht gezeigt).

[0064] Über eine trichterförmige Auftragseinrichtung 72 wird das Pulver 70 insbesondere mittels Schwerkraftwirkung einem Kalandern 74 mit einem gegenläufigen Walzenpaar 76, 78 zugeführt und dort die Reaktionsschicht 64 in einer vorgegebenen Dicke aufgewalzt. Dieses Verfahren und eine beispielhafte Zusammensetzung des Pulvers 70 sind in der DE 195 09 749 A1 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0065] Auf die so hergestellte Gasdiffusionselektrode 68 wird auf die Reaktionsschicht 64 eine Sperrsicht 80 als Funktionsschicht aufgesprührt. Dazu sind eine oder mehrere Sprühdüsen 82 zum trockenen Aufsprühen eines Pulvermaterials zur Bildung einer dünnen Sperrsicht vorgesehen.

[0066] Bei dem Einsatz von Elektroden insbesondere in elektrolytischen Zellen mit flüssigen Elektrolyten wie beispielsweise in alkalischen Brennstoffzellen, Chlor-Alkali-Elektrolysezellen oder HCl-Elektrolysezellen besteht grundsätzlich das Problem, daß der Elektrolyt durchbrechen kann. Die Sperrsicht 80 verhindert solch einen Durchbruch. Dazu ist in das aufzusprühende Pulver 84 ein hydrophobierendes Material gemischt, wie beispielsweise PTFE. Das Trägermaterial des Pulvers 84 ist ein elektrisch leitendes Material und insbesondere Kohlenstoff.

[0067] Das Pulver 84 wird auf die Gasdiffusionselektrode 68 mit einer Flächendichte aufgebracht, die beispielsweise in der Größenordnung von 0,6 mg/cm² liegt.

[0068] Durch das Aufbringen einer solchen Sperrsicht haben sich Elektrodenleistungen um 100 % steigern lassen im Vergleich zu einer gleich hergestellten aber sperrschichtfreien Gasdiffusionselektrode.

[0069] Der Träger 66 ist insbesondere als Trägerband oder Trägernetz ausgebildet. Ein Trägernetz ist beispielsweise aus Edelstahl, versilbertem Nickel oder Titan hergestellt. Im Falle, daß das Trägernetz 66 nicht leitend ist, wird mittels einer oder mehrerer Sprühdüsen

86 noch auf die der Reaktionsschicht 64 abgewandte Seite der Gasdiffusionselektrode 68 eine Kontaktsschicht 88 aufgesprührt, welche insbesondere aus einer dem Pulver 84 entsprechenden Mischung hergestellt wird, das heißt, aus einer Kohlenstoff-PTFE-Mischung hergestellt wird. Damit wirkt die Kontaktsschicht 88 dann gleichzeitig auch als Sperrsicht.

[0069] Die Sprühdüsen 82 und 86 können so räumlich versetzt zueinander angeordnet sein, daß zuerst die Reaktionsschicht 84 aufgesprührt wird und dann anschließend auf der Gegenseite der aufgewalzten Gasdiffusionselektroden 68 die Kontaktsschicht 88. Es kann aber auch vorgesehen sein, daß die beiden Schichten 84 und 88 gleichzeitig aufgesprührt werden, beispielsweise indem die beiden Sprühdüsen 82 und 86 gegenüberliegend angeordnet sind.

[0070] Die Gasdiffusionselektrode 90 mit aufgesprührter Sperrsicht wird einem gegenläufigen Walzenpaar 92, 94 zugeführt, wobei die Walzen insbesondere beheizt sind, um für eine thermische Fixierung der Sperrsicht 80 (und gegebenenfalls der Kontaktsschicht 88) an der Gasdiffusionselektrode zu sorgen.

[0071] Es kann in einem weiteren Schritt vorgesehen sein, daß zur Herstellung einer Verbundeinheit aus der Gasdiffusionselektrode 90 und einem Festelektrolyt, beispielsweise für eine Brennstoffzelle, in dem Walzenpaar 92, 94 eine Membran 96 zugeführt wird und dort auf die Gasdiffusionselektrode 90 und zwar auf deren Sperrsicht 80 aufgewalzt wird. Die Herstellung solch einer Verbundeinheit ist in der DE 195 09 749 A1 beschrieben, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0072] Durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren wird eine erste Schicht aufgewalzt. Bei dem ersten Ausführungsbeispiel wird dabei die Trägerstruktur 24 gebildet und beim zweiten Ausführungsbeispiel die Gasdiffusionselektrode mit der Reaktionsschicht 64 als erster Schicht. Danach wird eine Elektrodenverbundeinheit oder eine Elektrode mit mindestens einer weiteren aufgesprühten Funktionsschicht versehen. Durch die erfindungsgemäße Kombination von Aufwalzen und Aufsprühen von Schichten kann eine Funktionstrennung der Schichten stattfinden, wobei die Funktion der Schicht selber in dem Aufbringverfahren berücksichtigt wird.

[0073] Es brauchen dann keine Halbzeuge vorgesehen werden wie Backings, Sperrfolien, zweiten Elektroden oder dergleichen. Diese Halbzeuge sind zum Teil sehr teuer (wie Kohlegewebe oder Kohlevliese oder auch PTFE-Gewebe).

[0074] Durch das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich eine mehrschichtige Elektrode oder mehrschichtige Elektrodenverbundeinheit herstellen, bei der mittels des Herstellungsverfahrens sich die einzelnen Schichten in ihrer Funktionsweise optimieren lassen.

[0075] Bei einer erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektrode, welche in Fig. 3 gezeigt ist und die insbesondere mit einem Verfahren gemäß dem Ausführungsbeispiel nach Fig. 2 hergestellt ist, ist auf einem Träger 98,

beispielsweise einem Edelstahlnetz, versilberten Nikelnetz oder Titannetz eine Reaktionsschicht 100 angeordnet, welche beispielsweise aufgewalzt wurde. Die Reaktionsschicht ist aus einer Mischung eines elektrisch leitenden Materials, z.B. Kohlenstoff, eines Katalysatormaterials, z.B. Platin, und eventuellen weiteren Additiven hergestellt.

[0076] Auf der Reaktionsschicht 100 ist eine dünne Sperrsicht 102 angeordnet, welche aufgesprührt wurde. Diese Sperrsicht dient zur Verhinderung eines Elektrolytdurchbruchs bei der Verwendung der Elektrode in einer elektrolytischen Zelle. Das Material der Sperrsicht 102 ist dabei an den elektrochemischen Reaktionen an der Elektrode nicht beteiligt. Dem mittels eines Pulvers aufgesprührten Materials zur Bildung der Sperrsicht 102 ist ein hydrophobierender Werkstoff wie PTFE zugesetzt, um eben die Sperrwirkung zu erzielen. Um die Leitfähigkeit zu gewährleisten, ist das aufgesprühte Pulver eine Mischung eines elektrisch leitenden Materials, z.B. Kohlenstoff, und eben dieses hydrophobierenden Materials. Die Flächendichte der Sperrsicht liegt dabei im Bereich zwischen ca. 0,3 mg/cm² und 1 mg/cm² und insbesondere bei ca. 0,6 mg/cm².

[0077] Durch eine derart hergestellte Elektrode haben sich um 100 % verbesserte Elektrodenleistungen gegenüber einer nicht mit einer aufgesprühten Sperrsicht versehene Elektroden erhalten lassen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Elektrode oder Elektrodenverbundeinheit, bei dem eine erste Schicht auf einen Träger aufgewalzt wird und mindestens eine weitere Funktionsschicht durch Aufsprühung eines Pulvers hergestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Pulver trocken aufgesprührt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Aufwalzung mittels einer oder mehrerer beheizter Walzen erfolgt.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger als Trägernetz ausgebildet ist.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger aus einem metallisch leitenden Material hergestellt ist.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger aus Edelstahl hergestellt ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger aus versilbertem Nickel hergestellt ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger aus Titan hergestellt ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger einen elektrisch nicht leitenden Werkstoff umfaßt, auf welchen eine leitende Kontaktsschicht aufgebracht wird oder wurde.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine aufgesprühte Funktionsschicht eine Reaktionsschicht ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Reaktionsschicht durch Aufsprühen eines Kohlegeträger Katalysatormaterials hergestellt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Katalysatormaterial Platin eingesetzt wird.

13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine aufgesprühte Funktionsschicht eine Sperrsicht ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Bildung einer Sperrsicht ein Gemisch aus Kohlenstoff und einem hydrophobierenden Material verwendet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß als hydrophobierendes Material PTFE verwendet wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Sperrsicht eine Flächendichte im Bereich zwischen 0,3 mg/cm² und 1 mg/cm² aufweist.

17. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Trägerstruktur durch Aufwalzen von Kohlepulver auf einem Träger hergestellt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kohlepulver mit einem Bindemittel vermischt aufgewalzt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Bindemittel ein hydrophobierendes Material verwendet wird.

20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Bindemittel PTFE verwendet wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem aufzuwalzenden Material ein Porenbildner zugemischt wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusammensetzung des aufzuwalzenden Materials und/oder die Partikelgröße darin und/oder ein Anpreßdruck beim Aufwalzen eingestellt wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Trägerstruktur mit einer Membran verbunden wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf die Trägerstruktur und/oder auf die Membran vor deren Verbindung eine Funktionsschicht aufgesprührt wird.

25. Verfahren nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet**, daß vor der Verbindung zwischen Trägerstruktur und Membran auf eine Verbindungsseite der Membran und eine gegenüberliegende Seite eine Funktionsschicht aufgesprührt wird.

26. Verfahren nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet**, daß die jeweilige Aufsprühung gleichzeitig erfolgt.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 26, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Funktionsschicht eine Reaktionsschicht ist.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 27, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verbindung zwischen Trägerstruktur und Membran durch Aufwalzung erfolgt.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 28, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit der Trägerstruktur-Membran-Verbindung eine weitere Trägerstruktur verbunden wird.

30. Verfahren nach Anspruch 29, **dadurch gekennzeichnet**, daß die weitere Trägerstruktur aufgewalzt wird.

31. Verfahren nach Anspruch 29 oder 30, **dadurch gekennzeichnet**, daß die weitere Trägerstruktur im wesentlichen gleich aufgebaut ist wie die Trägerstruktur, welche zuerst mit der Matrix verbunden wird.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 31, **dadurch gekennzeichnet**,

durch gekennzeichnet, daß die weitere Trägerstruktur im wesentlichen auf die gleiche Weise hergestellt wird wie die Trägerstruktur, welche zuerst mit der Membran verbunden wird.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß eine Elektroden-Membran-Einheit für eine Brennstoffzelle gebildet wird.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht eine aufgewalzte Reaktionsschicht ist.

35. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß auf die aufgewalzte Reaktionsschicht eine Sperrsicht aufgesprührt wird.

36. Verfahren nach Anspruch 34 oder 35, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kontaktschicht auf einen elektrisch nicht leitenden Träger aufgesprührt wird.

37. Verfahren nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß für die Kontaktschicht im wesentlichen das gleiche Material wie für die Sperrsicht verwendet wird.

38. Verfahren nach einem der Ansprüche 35 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrsicht und die Kontaktschicht gleichzeitig aufgesprührt werden.

39. Verfahren nach einem der Ansprüche 34 bis 38, dadurch gekennzeichnet, daß eine Membran auf einer äußeren Funktionsschicht angeordnet wird.

40. Verwendung einer gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 32 hergestellten Elektrodenverbundeneinheit in einer Brennstoffzelle.

41. Verwendung einer gemäß den Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22 oder 34 bis 39 hergestellten Elektrode als Gasdiffusionselektrode.

42. Verwendung einer gemäß den Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22 oder 34 bis 39 hergestellten Elektrode als Sauerstoffverzehrelektrode.

43. Elektrode, welche eine katalytisch aktive Reaktionsschicht (100) aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Reaktionsschicht (100) eine mittels eines aufgesprühten Pulvers hergestellte Sperrsicht (102) angeordnet ist.

44. Elektrode nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrsicht (102) durch eine Mischung von Kohlenstoff und einem hydrophobierenden Material gebildet ist.

45. Elektrode nach Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobierende Material PTFE ist.

46. Elektrode nach einem der Ansprüche 43 bis 45, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrsicht (102) eine Flächendichte im Bereich zwischen 0,4 mg/cm² und 0,8 mg/cm² aufweist.

10

15

20

25

30

35

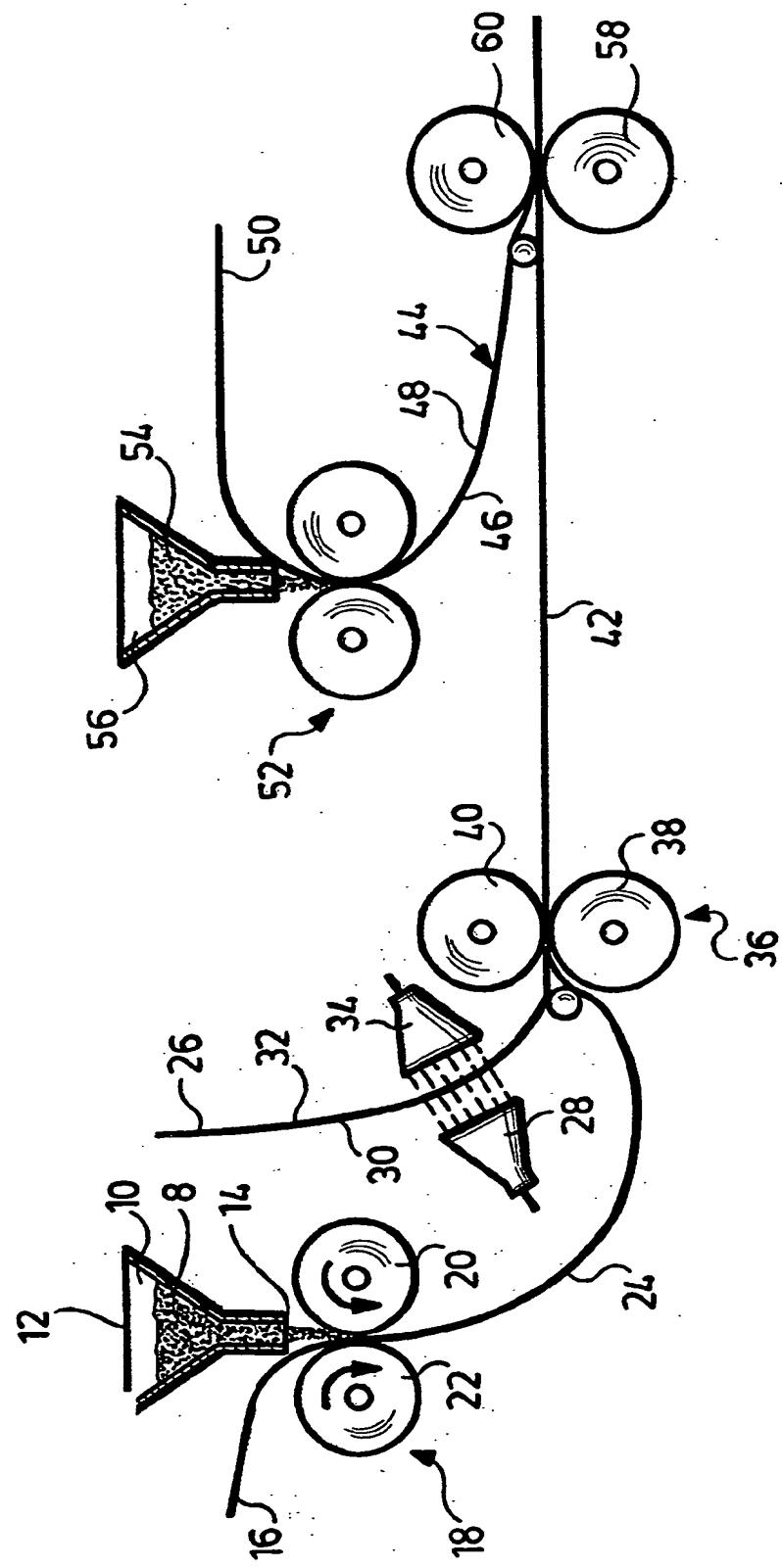
40

45

50

55

15



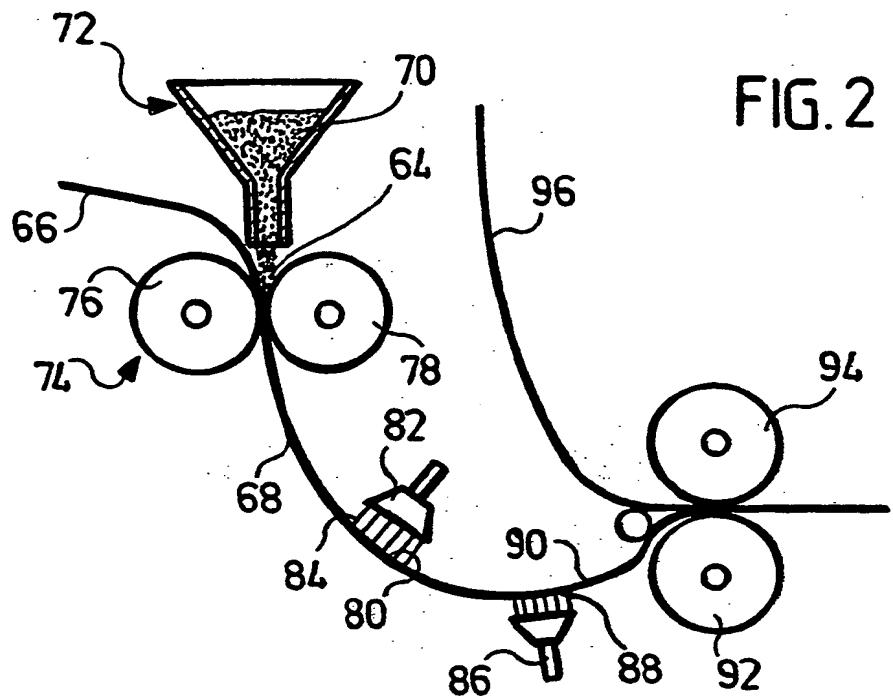
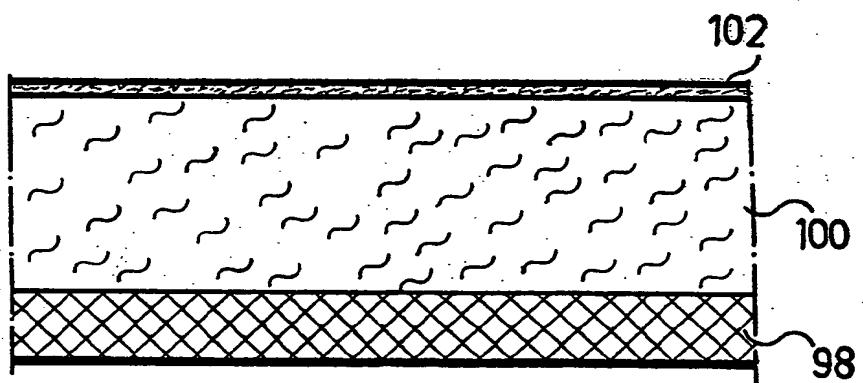
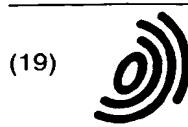


FIG. 3





(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 239 528 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
04.12.2002 Patentblatt 2002/49

(51) Int Cl.7: H01M 4/04, H01M 4/88,
C25B 11/04

(43) Veröffentlichungstag A2:
11.09.2002 Patentblatt 2002/37

(21) Anmeldenummer: 02004162.0

(22) Anmeldetag: 26.02.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 07.03.2001 DE 10112232

(71) Anmelder: Deutsches Zentrum für Luft- und
Raumfahrt e.V.
51147 Köln (DE)

(72) Erfinder:
• Kaz, Till, Dipl.-Ing.
70186 Stuttgart (DE)
• Wagner, Norbert, Dr.
71065 Sindelfingen (DE)

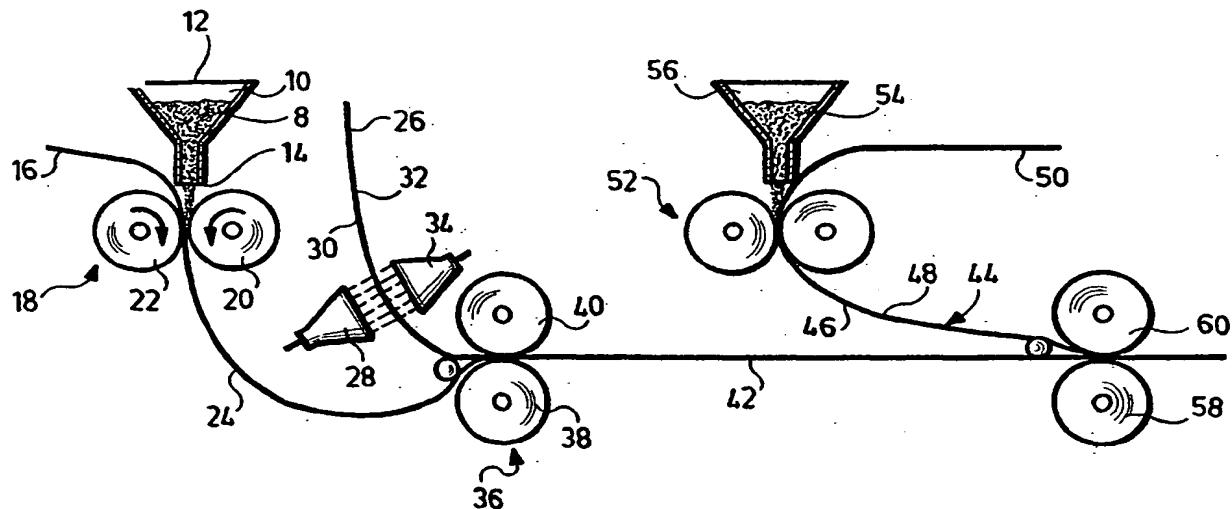
(74) Vertreter: Regelmann, Thomas, Dr.
Hoeger, Stellrecht & Partner,
Uhlandstrasse 14 c
70182 Stuttgart (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Elektrode oder
Membran-Elektrodenverbundeinheit, und Gasdiffusionselektrode

(57) Um ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Elektrode oder Elektrodenverbundeinheit bereitzustellen, mit dem sich eine auf die jeweilige Anwendung optimierte Elektrode oder Elektrodenverbund-

einheit auf einfache und insbesondere kostengünstige Weise herstellen lässt, wird vorgeschlagen, daß eine erste Schicht auf einen Träger aufgewalzt wird und mindestens eine weitere Funktionsschicht durch Aufsprühung eines Pulvers hergestellt wird.

FIG.1





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 00 4162

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	H01M4/04 H01M4/88 C25B11/04	
X	US 6 019 144 A (MOULTON RUSSELL D) 1. Februar 2000 (2000-02-01) * Spalte 3, Zeile 25 - Spalte 4, Zeile 60 * ---	1,2,4,5, 7,22, 40-42	H01M4/04 H01M4/88 C25B11/04	
Y	GB 1 049 428 A (SHELL RES LTD) 30. November 1966 (1966-11-30) * Seite 2, Zeile 5-12 * ---	1,40-42		
Y	WO 99 64641 A (REISNER DAVID E ;STRUTT PETER R (US); US NANOCORP INC (US); XIAO T) 16. Dezember 1999 (1999-12-16) * Seite 2, Zeile 28 - Seite 3, Zeile 7 * * Ansprüche * ---	1,40-42		
Y	US 5 935 643 A (KIM CHANG-SOO ET AL) 10. August 1999 (1999-08-10) * Spalte 3, Zeile 48-67 *	1,40-42		
Y	EP 1 055 748 A (FURUYA NAGAKAZU ;TOAGOSEI CO LTD (JP); KANEKA FUCHI CHEMICAL IND (J) 29. November 2000 (2000-11-29) * Absatz [0016] * * Absätze [0069],[0070] *	43-46	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7) H01M C25B	
Y	EP 0 339 717 A (METALLGESELLSCHAFT AG ;KOLBENSCHMIDT AG (DE)) 2. November 1989 (1989-11-02) * Spalte 3, Zeile 15-23 * * Ansprüche * ---	43-46		
Y	EP 0 144 002 A (VARTA BATTERIE) 12. Juni 1985 (1985-06-12) * Ansprüche * -----	43-46		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt				
Recherchenon	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer		
MÜNCHEN	30. September 2002	Engl, H		
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE				
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur				
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				

**GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE**

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung mehr als zehn Patentansprüche.

Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn sowie für jene Patentansprüche erstellt, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:

Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn Patentansprüche erstellt.

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

Alle weiteren Recherchengebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

Nur ein Teil der weiteren Recherchengebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchengebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:

Keine der weiteren Recherchengebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT BNummer der Anmeldung
EP 02 00 4162

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 1-42

Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Elektrode oder Elektrodenverbundeinheit, bei dem eine erste Schicht auf einen Träger aufgewalzt wird und mindestens eine weitere Funktionsschicht durch Aufsprühen eines Pulvers hergestellt wird.

Verwendung einer so hergestellten Elektrodenverbundeinheit in Brennstoffzellen, als Gasdiffusionselektrode oder als Sauerstoffverzehrelektrode.

2. Ansprüche: 43-46

Elektrode, welche eine katalytisch aktive Reaktionsschicht aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Reaktionsschicht eine mittels eines aufgesprühten Pulvers hergestellte Spreeschicht angeordnet ist.

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 4162

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

30-09-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6019144	A	01-02-2000		KEINE	
GB 1049428	A	30-11-1966	BE DE FR NL SE	651809 A 1496223 A1 1404259 A 6409436 A 302794 B	15-02-1965 04-06-1969 25-06-1965 16-02-1965 05-08-1968
WO 9964641	A	16-12-1999	CN EP WO	1273615 T 1021583 A1 9964641 A1	15-11-2000 26-07-2000 16-12-1999
US 5935643	A	10-08-1999	KR JP	201572 B1 10302807 A	15-06-1999 13-11-1998
EP 1055748	A	29-11-2000	JP JP JP JP JP JP JP EP US CN WO	3002987 B2 2000144469 A 2990516 B2 2000219987 A 3074476 B2 2000282280 A 1055748 A1 6428722 B1 1288490 T 0029643 A1	24-01-2000 26-05-2000 13-12-1999 08-08-2000 07-08-2000 10-10-2000 29-11-2000 06-08-2002 21-03-2001 25-05-2000
EP 0339717	A	02-11-1989	DE AT BR CA DE EP ES JP JP NO US ZA	3813744 A1 106953 T 8901911 A 1328336 A1 58907812 D1 0339717 A1 2057088 T3 2015103 A 2736436 B2 891631 A ,B, 5010050 A 8902957 A	02-11-1989 15-06-1994 28-11-1989 12-04-1994 14-07-1994 02-11-1989 16-10-1994 18-01-1990 02-04-1998 24-10-1989 23-04-1991 28-12-1990
EP 0144002	A	12-06-1985	DE DE EP JP JP	3342969 A1 3476301 D1 0144002 A2 1825190 C 60193270 A	05-06-1985 23-02-1989 12-06-1985 28-02-1994 01-10-1985

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)